

上の試験結果を統計的に検討すると

i) セミキルド鋼の場合

第4表 セミキルド鋼の分散分析表

要因	S. S.	f	V	F ₀	F(0.05)	F(0.01)
鑄型別	0.06	1	0.06	0.01	4.84	9.65
在爐時間	1.56	1	1.56	0.44	〃	〃
注入管別	3.06	1	3.06	3.06	〃	〃
鋼番間	18.06	1	18.06	5.14*	〃	〃
E	38.70	11	3.51			
計	61.44	15				

鋼番間に5%で有意差あり、鑄型による差は認められない。

ii) キルド鋼の場合

第5表 キルド鋼の分散分析表

要因	S. S.	f	V	F ₀	F(0.05)	F(0.01)
鑄型間	333.06		333.06	5.84*	4.84	9.65
在爐時間	18.06		18.06	0.31		
注入管	0.06		0.06	0.		
鋼番間	85.56		85.56	1.50		
E	627.20		57.01			
計	1063.94					

鑄型間に5%の有意差あり。

iii) 鋼質間(セミキルド鋼とキルド鋼)の比較

第6表 セミキルド及びキルド鋼の分散分析表

要因	S. S.	f	V	F ₀	F(0.05)	F(0.01)
鑄型間	256	1	256	8.09*	4.84	9.65
在爐時間	4	1	4	0.12		
注入管	49	1	49	1.54*		
鋼質間	529	1	559	16.72*		
E	348	11	31.63			
計	1186	15				

鑄型間で5%、鋼質間1%で有意差あり。

III. 結 論

以上3回に亘り行つた試験で第1回第2回の試験結果より、リムド鋼厚板材に對して横割れ及び龜甲荒れを生じた鑄型を使用した鋼塊の壓延中に表はれる疵は鑄型の疵と直接関係があると思われない。

第3回の試験結果よりセミキルド鋼に於ては現在の作業条件で、今回使用せる試験鑄型程度の内面荒れが鋼材に何等影響を與えない様であるが、キルド鋼の場合に於ては鑄型の疵と同位置のスラブ表面に縦割れ又は横割れ疵が認められ、検定の結果も鑄型間に5%の有意差を示した。従つて現在キルド鋼には努めて内面疵の無い鑄型を使用せしめ今回の試験に使用せる不良鑄型程度迄の(使用回数約80回)内面荒れ鑄型をセミキルド鋼を使

用せしめている。

リムド鋼は熱塊型抜きの際の鑄型離れがセミキルド鋼キルド鋼に比し悪いのであるが努めて内面荒れ甚しき鑄型はリムド鋼用に使用せしめている。

尙當所に於ける横割れ及び龜甲荒れに依る鑄型の廢棄は全廢棄鑄型本数の50%を占めて居るが、横割れ及び龜甲荒れによる鑄型は概ね鑄型から鋼塊を抜く事が困難となつた際に廢棄している現状であるが、リムド鋼厚板材についてはこの程度の横割れ及び龜甲荒れ鑄型の使用も何等差支えないと思う。

99) 鋼滓による鋼中Wの酸化還元平衡に就て

神戸製鋼所研究部 有川正康

○下瀬高明

I. 緒 言

鋼滓による鋼中各種元素の酸化還元平衡に就ては從來多くの研究が見られるがタングステンの酸化還元平衡に就ては未だ研究の發表せられているのを見ない。製鋼反應を研究する爲に從來小容量の高周波爐及びタンマン爐が使用されているが之等は夫々次の如き缺點を有する。即ち高周波爐の場合は内熱式であるから鋼滓層の上下及び内外の温度勾配が大きく鋼浴と鋼滓との間に相當に温度差を生ずる。

又タンマン爐の場合には外熱式である爲高周波爐に比較し鋼滓層の上下、内外の温度勾配は差程著しくないが坩堝に鋼滓が急速に吸収される爲鋼滓分析試料の採取が困難である。

そこで筆者等は之等の缺點を除く爲第1圖に示す如き坩堝回転式タンマン爐を試作した。即ち坩堝を回転して出来る湯面凹部に鋼滓を投入熔融して平衡に達せしめ、次いで熔體のみを上昇する事に依り坩堝を爐外に迅速確實に取出し得る様にした。尙雰圍氣調節の爲下部よりアルゴンを流通せしめた。上記改造爐を使用し鋼滓による鋼中タングステンの酸化還元平衡を検討することとした。

II. 實 驗 操 作

内徑 34mm 外徑 40mm 高さ 60mm の平底純マグネシア坩堝にて電解鐵を熔解、光高温計を使用測温し温度が一定となつた後 Fe-W を投入し坩堝を回転する。坩堝の回転に依り熔鐵の中央部に出来る凹部に徑10mmに糖蜜(比重 2.20)を使用成型乾燥せる鋼滓を投入する、鋼滓投入熔解後一定時間保持し平衡に達せしめたる

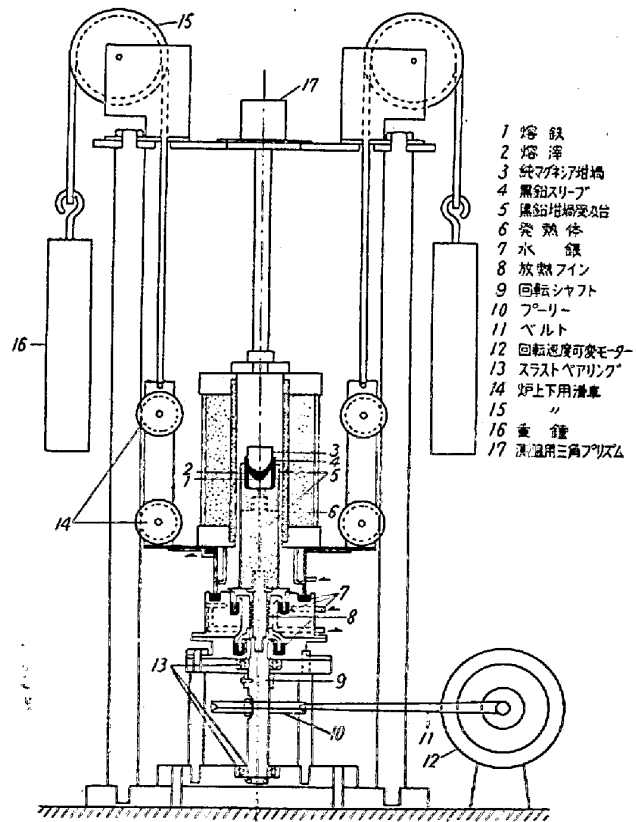
第 1 表

CaO / SiO ₂	溫度	装入材料		坩 埚	同轉數	保持時間	鋼溶分析値		鋼滓分析値		(FeO) ³
		金 屬	鋼 滓				C	W	FeO	WO ₃	
1.75	1520°	電解鐵 150gr FeW 8gr	鐵坩埚中熔融	平 底 (34×40×60)	360	1'30"	0.08	3.62	5.65	1.88	180.36
	1590						0.06	3.55	8.48	2.15	609.80
	1600						0.06	3.68	7.54	2.13	428.66
	1630						0.06	2.49	9.83	1.67	949.86
2.00	1530	"	"	"	"	"	0.07	3.67	3.10	1.02	29.80
	1550						0.14	3.41	5.09	2.84	131.87
	1570						0.08	3.07	6.33	3.18	254.00
	1600						0.06	3.69	5.52	2.96	168.19
	1600						0.05	3.85	4.67	1.18	101.84
	1600						0.05	2.78	6.34	1.78	255.40
	1610						0.08	3.72	4.35	1.45	82.30
	1610						0.11	3.44	5.80	2.20	195.00
	1610						0.05	3.70	4.35	1.20	82.30
	1615						0.11	3.78	4.35	1.08	82.30
	1625						0.05	3.44	6.34	2.96	255.40
	1630						0.07	3.49	6.38	2.12	260.20
	1630						0.11	4.45	5.80	2.18	195.20
	1640						0.06	2.58	8.51	4.60	707.34
	1640						0.32	7.39	4.50	1.84	91.20
2.50	1545	"	"	"	"	"	0.07	2.73	4.33	7.25	81.18
	1570						0.07	3.40	4.33	8.33	81.18
	1595						0.07	3.20	5.12	7.68	134.00
	1630						0.07	2.90	6.18	8.96	236.02

CaO / SiO ₂	溫度	(CWO ₂) / [W]	K	1/T × 10 ⁴	log K _w
1.75	1520°	0.519	0.00287	5.57	-2.542
	1590	0.605	0.00099	5.36	-3.004
	1600	0.578	0.00134	5.34	-2.872
	1630	0.670	0.00705	5.25	-3.152
2.00	1530	0.277	0.00930	5.54	-2.150
	1550	0.333	0.00631	5.48	-2.200
	1570	1.030	0.00407	5.42	-2.390
	1600	0.802	0.00476	5.33	-2.323
	1600	0.306	0.00300	5.33	-2.523
	1600	0.640	0.00250	5.33	-2.602
	1600	0.390	0.00473	5.33	-2.324
	1610	0.640	0.00328	5.31	-2.484
	1610	0.325	0.00395	5.31	-2.403
	1610	0.286	0.00348	5.31	-2.458
	1615	0.861	0.00337	5.29	-2.472
	1625	0.608	0.00234	5.26	-2.631
	1630	0.489	0.00250	5.25	-2.602
	1630	1.782	0.00252	5.25	-2.598
	1640	0.249	0.00273	5.22	-2.564
1640	0.655	0.00165	5.22	-2.782	
2.50	1545	2650	0.0326	5.50	-1.486
	1570	2450	0.0302	5.42	-1.520
	1595	2400	0.0179	5.35	-1.747
	1630	3089	0.0131	5.25	-1.833

冷却方法は坩埚底抜法に依る

後爐を上昇し坩埚を爐外に取出し金型の上に置き坩埚の底を突き破る事に依り鋼滓を分離急冷した。第1表の實驗結果一覽表に依ても明らかなる如く實驗溫度に於ける



第1圖 坩埚回轉式タンマン爐概略圖

平衡到達までの時間は1分30秒にて充分なる事が分る、使用せる鋼滓は豫め鐵坩埚を使用しアルゴン氣流中にて

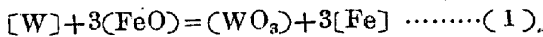
熔融處理を施した。

III. 實驗結果

CaO/SiO₂=1.75, 2.00, 2.50 の三種類の酸化鋼滓下のタングステンの平衡恒数を次の如く決定した。

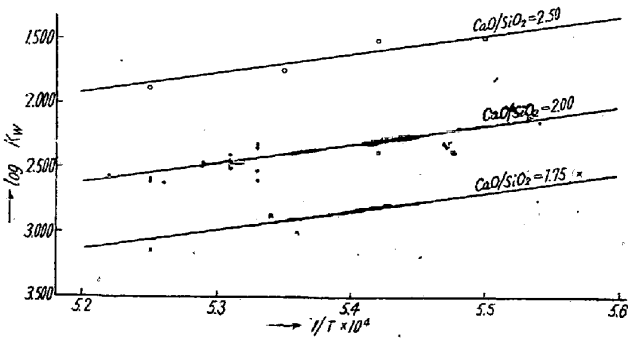
(i) 鋼滓中酸化タングステンの形及び平衡恒数の決定
鋼滓中酸化タングステンの形としては WO, WO₂, W₂O₅, WO₃ の四種類が考えられるが各々の場合の平衡恒数の對數と溫度との關係を圖示して見ると WO₂ 及び WO₃ 兩者の場合のみ比較的明瞭な直線關係が得られた。従つて鋼滓中に於るタングステンの形は WO₂, WO₃ 或いは之等に近い状態であらうと思われる。然し本報告は WO₃ とした場合に就て検討して見た。

鋼滓中タングステンを WO₃ とした場合 WO₃ の熱分解に對する安定性及び CO 瓦斯に依る被還元性に就て検討し製鋼溫度範圍では WO₃ は熱分解に對して安定なること又 (FeO) と共に CO 瓦斯に依り相當還元されることからアルゴン氣流中で熔解することの有効なる事を知つた。従つてタングステンの酸化還元反應式としては次の如き式が考えられる。



$$K_W = (WO_3) / ([W](FeO)^3) \dots\dots(2)$$

従つて log K_W と 1/T との關係を求めると第 2 圖の如く、又 log K_W の溫度函數として



第 2 圖 log (WO₃)/[W](FeO)³ と溫度との關係

CaO/SiO₂=1.75 の場合
log K_W=14615/T-10.734(3)

CaO/SiO₂=2.00 の場合
log K_W=14615/T-10.209(4)

CaO/SiO₂=2.50 の場合
log K_W=14615/T-9.518(5)

が得られる。又反應熱を Q とすると (3), (4), (5) 式より Q=66.8 Kcal となる。

(ii) 各種鋼滓下に於るタングステンの舉動: (3), (4) (5) 式より各溫度に對する平衡恒数を計算すれば次表の

如くなる。第 2 表の K_W の値を適用してタングステン歩留に及ぼす (FeO)%, CaO/SiO₂ 及び溫度の影響を檢討したる結果

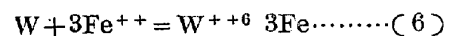
- 1) (FeO)% が低くなればなる程
- 2) CaO/SiO₂ が低くなればなる程
- 3) 溫度が高ければ高い程

第 2 表 各溫度に於る K_W の値

溫度(°C)	1550°	1600°	1650°
CaO/SiO ₂			
1.75	0.00188	0.00114	0.00077
2.00	0.00131	0.00381	0.00246
2.50	0.03097	0.01870	0.01207

タングステン歩留のよくなる事を知つた。

(iii) イオン説に依る實驗結果の檢討: 鋼滓構造に對するイオン説を本平衡に適用して見る。鋼滓中タングステンは悉く電離して居るとしてそのイオンの形を W⁶⁺ とすればタングステンの酸化還元に對するイオン反應式は次の如くなる。



上式に對する平衡恒数を K_{W±} とすれば

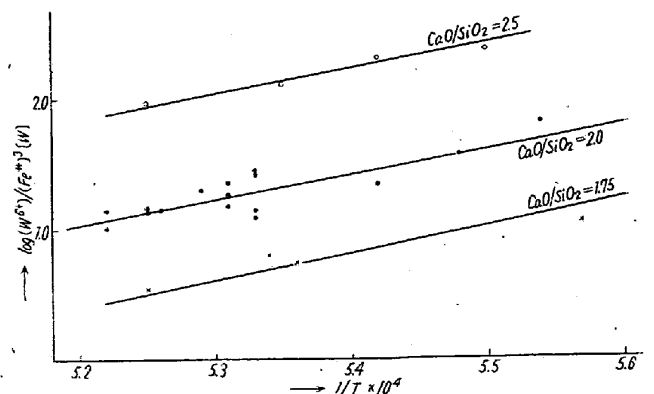
$$K_{W\pm} = (W^{6+}) / (\%W)(Fe^{++})^3 \dots\dots(7)$$

茲に (W⁶⁺), (Fe⁺⁺) は夫々鋼滓中のタングステン及び二價の鐵のイオン分率である。先に第 1 表に示した實驗結果よりイオン平衡恒数を計算すれば第 3 表の如くなる。(表省略) 同表の結果より log K_{W±} と 1/T との關係を圖示すれば第 3 圖の如くなる。此の圖に示した log K_{W±} と 1/T との關係より次の如き關係式が得られる。

CaO/SiO₂=1.75 の場合
log K_{W±}=19450/T-9.7010(8)}

CaO/SiO₂=2.00 の場合
log K_{W±}=19450/T-9.0749(9)}

CaO/SiO₂=2.50 の場合

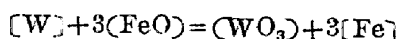


第 3 圖 log (W⁶⁺)/(Fe⁺⁺)³[W] と溫度との關係

$$\log K_W \pm = 19450/T - 8.2610 \dots\dots\dots(10)$$

IV. 結 言

坩堝回轉式タンマン爐を試作し CaO/SiO₂=1.75, 2.00, 2.50 なる三種類の鋼滓下に於るタングステンの酸化還元反應を検討し其の反應式として



なる式を適用し、之に對する平衡恒數 $K_W = (WO_3/[W](FeO)^3)$ と溫度との關係式として

CaO/SiO₂=1.75 の場合

$$\log K_W = 14615/T - 10.734$$

CaO/SiO₂=2.00 の場合

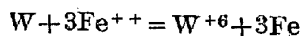
$$\log K_W = 14615/T - 10.209$$

CaO/SiO₂=2.50 の場合

$$\log K_W = 14615/T - 9.518$$

なる關係を得た。

更にイオン説を適用してイオン反應式として次式を考え



上式に對する平衡恒數 $K_W \pm = (W^{+6})/(Fe^{++})^3[\%W]$ と溫度との關係式として

CaO/SiO₂=1.75 の場合

$$\log K_W = 19450/T - 9.7010$$

CaO/SiO₂=2.00 の場合

$$\log K_W \pm = 19450/T - 9.0749$$

CaO/SiO₂=2.50 の場合

$$\log K_W \pm = 19450/T - 8.2610$$

なる關係を得た。

(100) 鋼滓中 S の分別定量による脱硫機構の検討に就て (I)

神戸製鋼所 研究部 工 有 川 正 康

" 理 〇 成 田 貴 一

" 宮 本 醇

脱硫反應に於ける S の舉動に就ては既に多くの報告がある。然し更に掘下げて硫黄の舉動を知る爲には鋼浴—鋼滓間の硫黄の分配のみならず鋼滓中に存在する硫黄の Fe, Mn, Ca 等の金屬元素との結合割合が問題となる。鹽基性平爐滓は極めて複雑な系であるが、斯る複雑な鋼滓中に於て、S が如何なる状態で存在して居るかと言ふ事は殆んど知る由もないが、金屬元素と硫化物或はそれに近い結合状態にあるものと考える事は或る程度妥當である。されば差當り Fe-S, Mn-S, Ca-S として夫々金屬原子と結合している硫黄の量を知る事が實際操業の脱

硫機構の解明上甚だ重要な意義を有する興味ある問題である。

この觀點より筆者達は H₂ 還元により CaS 型, MnS 型, FeS 型の夫々の硫黄を或る程度分別的に定量する事が出来るのではないかと考え二三の検討を行つた。以上その結果を簡単に報告する。

鋼滓を構成して居る硫化物は高温の下に生成されたものであり、従つて實驗室的に水溶液より沈澱させて作つた硫化物或は低温で作つた硫化物とはその性質上著しい差が存在するものと考えられる。換言すれば非常に熱的に安定化されて居り、化學的に極めて抵抗性が強いと考えられる。従つて筆者達は高温に於て處理された硫化物を作り、その H₂ に對する還元の様子を調べた

Fe-S: 分析用最純硫酸第一鐵アンモニウムを再結晶し、その水溶液に H₂S を通じて FeS を沈澱させ、速かに濾過し、飽和 H₂S 水で數回洗滌を繰返した後 H₂S 氣流中で 30~50°C の溫度で乾燥し、最後に H₂S 雰囲気中で 1,200°C に 4 時間灼熱した。この様にして得られた硫化鐵は S を 36.49% 含んで居る。

Mn-S: 分析用最純砒酸マンガンを同様に處理した。この硫化物は 36.80% の S を含み MnS に相當して居る。

Ca-S: 沈降性炭酸カルシウムを加熱分解して作つた CaO に稍々過剰の昇華硫黄を加へ十分混合し、燒結マグネシアボートに入れ H₂S 氣流中で 1,000°, 1,200°C に各々 2 時間加熱して硫化させた。後 500°C 以下で 1 時間水素氣流中で加熱したものは 41.09% の S を含み CaS なる組成を有しているものと思われる。

FeS-MnS 系固溶體: 柴田博士の FeS-MnS 系状態圖を参照して α-固溶體を作る爲、下記の如くして作つた FeS 97%, MnS 3% を十分混和し、トリアボートに入れ石英管に挿入、H₂S 雰囲気中でエレマ爐を用いて加熱熔融せしめた後、可及的速かに石英管を冷却した。更に FeS, MnS を適當に混合し、同様にして (α+β) と β 固溶體を作つた。

H₂ 還元實驗: 以上の如くにして作つた FeS, MnS 並びに兩者の固溶體粉末 (150~200MESH) を 0.1g 秤量し、燒結マグネシアボートに入れ、石英管中で 70±5cc/min の流速で H₂ 還元した。加熱はエレマ爐で行い、溫度は Pt-Pt. Rh 熱電對で測定し自働溫度調節器で溫度の調節を行つた。還元生成物である H₂S は醋酸亞鉛—醋酸カドミウムの醋酸々性溶液に吸収せしめ、沃度滴定により定量し還元速度を求めた。實驗の結果によると、單體 FeS は比較的還元され易く、例えば 800°C 4,